

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-101838**

(43)Date of publication of application : **23.04.1993**

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
H01M 8/12

(21)Application number : **03-260105**

(71)Applicant : **OSAKA GAS CO LTD**

(22)Date of filing : **08.10.1991**

(72)Inventor : **IPPONMATSU MASAMICHI
SASAKI HIROICHI
OTOSHI MASAJI
SUZUKI MINORU
KAJIMURA ATSUKO**

(54) MANUFACTURE OF INTERCONNECTOR FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To make precision control of the composition and suppress the costs by separately sintering a molding of electrode material and a specifically which dense film made of lanthanum chromate formed through doping of alkali earth metal, and adhering them with a humidity exceeding a certain level.

CONSTITUTION: The green body of a thin film is made of doped lanthanum chromate with alkali metal by means of the tape casting method so that the film thickness lies between 5-200 μm , and this is subjected to sintering to produce a dense thin film. As the alkali metal, Sr or Ca is used from the viewpoint of electroconductivity, and the ratio of the A site to B site shall favorably be 0.95-1 in order to have chemical stability. The sintering shall preferably take place at 1400-1600°C in an atmosphere with the CrO₃ vapor pressure put under control, which however is equipped with a waviness, and therefore, this must be flattened by applying a weight consisting of a flat plate. The resultant is pressed to a sintering of electrode material and adhered by heating at 1000°C or more. Because of flexibility of the thin film, it is also possible to make adhesion with the peripheral surface of a cylindrical work for electrode.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-101838

(43)公開日 平成5年(1993)4月23日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	Z	9062-4K		
8/12		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 4 頁)

(21)出願番号	特願平3-260105	(71)出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22)出願日	平成3年(1991)10月8日	(72)発明者	一本松 正道 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
		(72)発明者	佐々木 博一 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
		(72)発明者	大歳 正司 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
		(74)代理人	弁理士 蔦田 璋子 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質燃料電池用インターコネクターの製造方法

(57)【要約】

【構成】 アルカリ土類金属をドーブしたランタンクロメートからなる膜厚5～200μmの緻密薄膜と、電極材料の成形体を別々に焼結した後、1,000℃以上の温度で両者を接着させる。

【効果】 本発明の固体電解質燃料電池用支持体型インターコネクターの製造方法によれば、化学的安定性に優れ、膜厚が薄く抵抗の小さなインターコネクターを、ドライプロセスに比べて、組成を精密に制御して製造することができる。また、この方法においては、ドーパントを自由に選択することができる。しかも、ドライプロセスに比べて設備の固定費が少なく、製造コストが低い。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ土類金属をドーブしたランタンクロメートからなる膜厚5～200 μ mの緻密薄膜と、電極材料の成形体を別々に焼結した後、1,000℃以上の温度で両者を接着させることを特徴とする固体電解質燃料電池用支持体型インターコネクターの製造方法。

【請求項2】 ランタンクロメート薄膜の焼結度が95%以上であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 ドーブしたアルカリ土類金属がSr及び/又はCaであることを特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】 ランタンクロメートのAサイトとBサイトの比が0.95～1であり、ランタンクロメート薄膜を還元雰囲気中で焼結することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 ランタンクロメート薄膜の焼結を、CrO₃蒸気圧の制御下で1,400～1,600℃で行なうことを特徴とする請求項4記載の方法。

【請求項6】 ランタンクロメート薄膜を一たん焼結した後、再び昇温して平板状に成形した後に、電極材料の焼結体と接着することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】 ランタンクロメート薄膜の接着面に電極材料のスラリーを塗布し、このスラリーを介して電極材料の焼結体と接着することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】 膜厚5～50 μ mのランタンクロメート薄膜を、円筒型の電極材料焼結体の周面に接着することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解質燃料電池(SOFC)用インターコネクターの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】アルカリ土類金属をドーブしたランタンクロメート(LaCrO₃)は、その化学的安定性、他の部材との熱膨張率の整合性、電子導電性等の面から、SOFC用インターコネクターの材料として最も優れていると評価され、大多数のメーカーが採用している。

【0003】一方、インターコネクターの形式としては、ランタンクロメート焼結体そのもので機械的強度をもたせる自立型と、電極材料の成形体上にランタンクロメート薄膜を形成する支持体型がある。このうち、支持体型の場合には、ランタンクロメート層を薄くすることができるため、ランタンクロメートの抵抗によるSOFCの内部抵抗の増大が小さいという利点を有している。また、その長所を生かし、より化学的安定性の高い(す

なわち、アルカリ土類金属のドーブ量が少なく、AサイトとBサイトの比(Aサイト/Bサイト)が1以下である)ランタンクロメートを用いることができる。

【0004】しかしながら、ランタンクロメートは電極材料より焼結性が悪いため、支持体型の場合に、ランタンクロメートと電極材料を共焼結することは非常に難しく、多くの場合はCVD・EVD法や溶射法などのドライプロセスを用いてインターコネクターを作製している。

【0005】なお、焼結助剤を用いて共焼結する方法もいくつか試みられているが、焼結助剤の残留による化学的安定性の低下などの問題があり、十分な成果を上げていない。また、ドライプロセスを用いた場合には、成膜のコストが高くなるとか、AサイトとBサイトの比の制御が焼結法に比べて難しい、といった問題がある。また、CVD・EVD法の場合には、SrやCaに比べて電気伝導度の悪いMgしかドーブすることができないといった問題がある。

【0006】本発明の課題は、上記問題を解決し、化学的安定性の優れた支持体型インターコネクターを低コストで製造することのできる方法を提供する処にある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質燃料電池用支持体型インターコネクターの製造方法は、アルカリ土類金属をドーブしたランタンクロメートからなる膜厚5～200 μ mの緻密薄膜と、電極材料の成形体を別々に焼結した後、1,000℃以上の温度で両者を接着させることを特徴とする。

【0008】すなわち、まず、テープキャスト法等の方法でアルカリ金属ドーブランタンクロメートの薄膜のグリーンボディを作り、それを焼結して緻密な薄膜を得る。この際、AサイトとBサイトの比(Aサイト/Bサイト)が1を超える組成のランタンクロメートを酸化雰囲気中で焼結してもよいが、そのようにすると、粒界に不純物が析出して化学的安定性が若干低下するので、AサイトとBサイトの比が0.95～1の組成のランタンクロメートを還元雰囲気中で焼結するのが好ましい。また、ドーブするアルカリ土類金属は特に限定されないが、電気伝導度の観点からはSrやCaが好ましい。なお、密封した焼結用容器中に、Cr/Cr₂O₃の混合物の入った容器を、グリーンボディとは別に置き、CrO₃の蒸気圧を制御した還元雰囲気中で、1,400～1,600℃で焼結するのが好ましく、このようにすると、焼結度{(焼結密度/理論密度)×100}が95%以上のランタンクロメート緻密薄膜が得られる。また、Cr/Cr₂O₃の混合物を用いるかわりに、ランタンクロメートでできた焼結用容器中でグリーンボディを焼結してもよい。

【0009】焼結されたランタンクロメート薄膜は、通常、若干うねっているので、平板状のおもし(重)をか

けて1,000℃以上に再度加熱し、そのまま冷却すると、平坦な平板状に成形される。この際の加熱温度は焼結温度より低く、1,000～1,300℃が好ましい。また、おもしろとしてはランタンクロメート焼結体が好ましく、このようなランタンクロメート焼結体でランタンクロメート薄膜を挟むようにするのが好ましい。

【0010】このようにして得られた平板状のランタンクロメート薄膜を、電極材料の成形体（焼結体）に押しつけ、1,000℃以上に加熱して接着させる。この際も焼結温度まで昇温する必要はなく、ランタンクロメート薄膜が若干柔らかくなるまで加熱すればよい。また、ランタンクロメート薄膜は、接着剤等を介さずに直接に電極材料の焼結体に押しつけてもよいが、密着性を上げるためには、電極材料のスラリーをランタンクロメート薄膜の接着面に塗布した後に押しつけるようにするのが好ましい。

【0011】なお、ランタンクロメート薄膜の膜厚が5～50μmのように薄ければ、可撓性があるため、円筒縦溝型セルのような円筒型の電極材料焼結体の周面上にも接着することができる。

【0012】

【実施例】実施例1

$\text{La}_{0.96}\text{Sr}_{0.04}\text{CrO}_{3\pm\delta}$ の組成からなり、膜厚が30μmで大きさが5mm×5mmの薄膜を作るために、ランタンクロメート水性スラリーからテープキャストによりグリーンボディを作製した。このグリーンボディを、Cr/Cr₂O₃混合粉体の共存の下、密封した焼結用容器中において還元雰囲気で1,490℃で3時間焼成した。このランタンクロメート焼結薄膜のAサイトとBサイトの比の誤差は1%以下であ

った。
【0013】次に、このランタンクロメート焼結薄膜におもしろをかけて、空气中、1,100℃で1時間処理して平坦な平板状とした後、 $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ の水性スラリーを接着面に塗布した。この接着面を予め焼結した $\text{La}_{0.81}\text{Sr}_{0.09}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 円筒（電極材料焼結体）の周面に押しつけ、空气中1300℃で5時間処理し、 $\text{La}_{0.81}\text{Cr}_{0.09}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ 円筒と接着させた。

【0014】得られた支持体型インターコネクターのランタンクロメート層の焼結度は97%以上であり、十分に緻密で、Heリークディテクターを用いてもリークは認められなかった。また、ランタンクロメート薄膜と電極材料焼結体との接着も良好で、接触抵抗はランタンクロメート層の抵抗の1/10以下であった。

【0015】比較例1

CVD/EVD法によりインターコネクターを製造した場合は、フィーダーの精度が悪いため、ランタンクロメートのAサイトとBサイトの比の誤差を2%以下にコントロールすることは困難であった。しかも、ドーパントはMgに限られた。

【0016】比較例2

スリップキャストで $\text{La}_{0.70}\text{Sr}_{0.35}\text{CrO}_3$ のグリーンボディを作製し、酸化雰囲気中で焼結した場合には、焼結度は90%であった。Heリークディテクターで調べると、わずかにガスのリークが認められた。

【0017】実施例2

$\text{La}_{0.90}\text{Ca}_{0.11}\text{CrO}_{3\pm\delta}$ の水性スラリーからテープキャストによりグリーンボディを得た。このグリーンボディを空气中で焼結して得たランタンクロメート薄膜を用いて、実施例1と同様の実験を行ったところ、良好な結果を得ることができた。しかしながら、X線マイクロアナライザーで分析したところ、粒界にCaO相あるいは La_2O_3 相のわずかな析出が認められた。

【0018】

【発明の効果】本発明の方法によれば、化学的安定性に優れ、膜厚が薄く抵抗の小さなインターコネクターを、ドライプロセスに比べて、組成を精密に制御して製造することができる。また、この方法においては、ドーパントを自由に選択することができる。しかも、ドライプロセスに比べて設備の固定費が少なく、製造コストが低い。

【0019】従って、本発明の方法により、高性能で信頼性が高く比較的安価なインターコネクターを製造することができる。

【0020】また、AサイトとBサイトの比が0.95～1の組成のランタンクロメートを還元雰囲気中で焼結すると、粒界に不純物が析出せず、化学的に安定な組成となる。

【0021】また、ランタンクロメート薄膜のグリーンボディを、CrO₃の蒸気圧を制御した還元雰囲気中で、1,400～1,600℃で焼結すると、焼結度が95%以上のランタンクロメート緻密薄膜が得られる。

【0022】また、ランタンクロメート薄膜の接着面に電極材料のスラリーを塗布し、このスラリーを介して電極材料の焼結体と接着すると、ランタンクロメート薄膜と電極材料の焼結体との密着性が高まる。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 稔
大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪
瓦斯株式会社内

(72)発明者 梶村 敦子
摂津市香露園22-10-202

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture approach of the interconnector for solid electrolyte fuel cells (SOFC).

[0002]

[Description of the Prior Art] From fields, such as the chemical stability, the consistency of coefficient of thermal expansion with other members, and electronic conductivity, the lanthanum clo mate (LaCrO_3) who doped alkaline earth metal was estimated to excel most as an ingredient of the interconnector for SOFC, and a large majority of manufacturers have employed him.

[0003] On the other hand, as a format of interconnector, there are an independence mold which gives a mechanical strength with the lanthanum clo mate sintered compact itself, and a base material mold which forms a lanthanum clo mate thin film on the Plastic solid of an electrode material. Among these, in the case of the base material mold, since a lanthanum clo mate layer can be made thin, it has the advantage that buildup of the internal resistance of SOFC by a lanthanum clo mate's resistance is small. Moreover, taking advantage of the advantage, a lanthanum clo mate with more high (that is, there are few amounts of dopes of alkaline earth metal, and the ratio (A site / B site) of A site and B site is one or less) chemical stability can be used.

[0004] However, a lanthanum clo mate is dramatically difficult for co-sintering a lanthanum clo mate and an electrode material, when it is a base material mold, since the degree of sintering is worse than an electrode material, and, in many cases, interconnector is produced using dry processes, such as CVD and the EVD method, and a spraying process.

[0005] In addition, although some approaches of co-sintering using sintering acid are also tried, there are problems, such as lowering of the chemical stability by the residual of sintering acid, and sufficient success is not achieved. Moreover, when a dry process is used, the cost of membrane formation becomes high or there is a problem that control of the ratio of A site and B site is difficult compared with a sintering process. Moreover, in the case of the CVD-EVD method, there is a problem that only Mg with bad electrical conductivity can be doped compared with Sr or calcium.

[0006] The technical problem of this invention solves the above-mentioned problem, and is in the place which offers the approach that the base material mold interconnector which was excellent in chemical stability can be manufactured by low cost.

[0007]

[Means for Solving the Problem] After the manufacture approach of the base material mold interconnector for solid electrolyte fuel cells of this invention sinters independently the precise thin film of 5-200 micrometers of thickness which consists of a lanthanum clo mate who doped alkaline earth metal, and the Plastic solid of an electrode material, it is characterized by pasting both up at the temperature of 1,000 degrees C or more.

[0008] That is, first, the Green body of an alkali-metal dope lanthanum clo mate's thin film is made by approaches, such as tape casting, it is sintered, and a precise thin film is obtained. Under the present

circumstances, although the ratio (A site / B site) of A site and B site may sinter the lanthanum clo mate of the presentation exceeding 1 by the oxidizing atmosphere, if it is made such, since an impurity will deposit in a grain boundary and chemical stability will fall to it a little, it is desirable that the ratio of A site and B site sinters the lanthanum clo mate of a presentation of 0.95-1 by reducing atmosphere. Moreover, although especially the alkaline earth metal to dope is not limited, from a viewpoint of electrical conductivity, Sr and calcium are desirable. In addition, the container with which the mixture of Cr/Cr₂O₃ entered into the sealed container for sintering is placed apart from the Green body, and if it is desirable to sinter at 1,400-1,600 degrees C and it does in this way by the reducing atmosphere which controlled the vapor pressure of CrO₃, 95% or more of lanthanum clo mate precise thin film will be obtained for {(sintered density/theoretical density) x100} whenever [sintering]. Moreover, the Green body may be sintered in the container for sintering made in the lanthanum clo mate instead of using the mixture of Cr/Cr₂O₃.

[0009] Since the sintered lanthanum clo mate thin film is surging a little, if plate-like applies (pile), it heats again at 1,000 degrees C or more and it cools as it is, it will usually be fabricated by plate-like [flat]. Whenever [stoving temperature / in this case] is low, and its 1,000-1,300 degrees C are more desirable than sintering temperature. moreover -- if -- ** -- if it carries out, a lanthanum clo mate sintered compact is desirable, and it is desirable to pinch a lanthanum clo mate thin film with such a lanthanum clo mate sintered compact.

[0010] Thus, the obtained plate-like lanthanum clo mate thin film is pushed against the Plastic solid (sintered compact) of an electrode material, and is heated and pasted up on 1,000 degrees C or more. What is necessary is not to carry out temperature up of in this case to sintering temperature, and just to heat until a lanthanum clo mate thin film becomes soft a little. Moreover, although a lanthanum clo mate thin film may be directly pushed against the sintered compact of an electrode material, without minding adhesives etc., in order to raise adhesion, it is desirable [a thin film] to make it push, after applying the slurry of an electrode material to the adhesion side of a lanthanum clo mate thin film.

[0011] In addition, if thin so that the thickness of a lanthanum clo mate thin film may be 5-50 micrometers, since there is flexibility, it can paste up also on the peripheral surface of a cylindrical electrode material sintered compact like a cylinder pinstriped mold cel.

[0012]

[Example] It consisted of a presentation of example 1La_{0.96}Sr_{0.04}CrO₃**delta, and by 30 micrometers, thickness produced the Green body by tape casting from the lanthanum clo mate aquosity slurry, in order to make the thin film whose magnitude is 5mmx5mm. This Green body was calcinated at 1,490 degrees C according to reducing atmosphere in the sealed container for sintering under coexistence of Cr/Cr₂O₃ mixing fine particles for 3 hours. The ratio error of A site of this lanthanum clo mate sintering thin film and B site was 1% or less.

[0013] Next, main ** was applied to this lanthanum clo mate sintering thin film, and among air and after processing at 1,100 degrees C for 1 hour and considering as plate-like [flat], the aquosity slurry of La_{0.81}Sr_{0.09}MnO₃**delta was applied to the adhesion side. It pushed against the peripheral surface of the La_{0.81}Sr_{0.09}MnO₃**delta cylinder (electrode material sintered compact) which sintered this adhesion side beforehand, processed at 1300 degrees C among air for 5 hours, and was made to paste up with a La_{0.81}Cr_{0.09}MnO₃**delta cylinder.

[0014] Leak was not accepted, even if whenever [sintering / of the lanthanum clo mate layer of the obtained base material mold interconnector] was 97% or more, and was fully precise and it used helium leak detector. Moreover, adhesion with a lanthanum clo mate thin film and an electrode material sintered compact was also good, and contact resistance was 1/10 or less [of resistance of a lanthanum clo mate layer].

[0015] the example of a comparison -- since the precision of a feeder was bad when interconnector is manufactured by law 1 CVD/EVD, it was difficult to control the ratio error of a lanthanum clo mate's A site, and B site to 2% or less. And the dopant was restricted to Mg.

[0016] Whenever [sintering] was 90%, when the Green body of La_{0.70}Sr_{0.35}CrO₃ was produced by example of comparison 2 slip casting and it sintered by the oxidizing atmosphere. When helium leak

detector investigated, leak of gas was accepted slightly.

[0017] The Green body was obtained from the aqueous slurry of example

$2\text{La}0.90\text{Ca}0.11\text{CrO}_3$ by tape casting. The good result was able to be obtained when the same experiment as an example 1 was conducted using the lanthanum clo mate thin film which sintered and obtained this Green body in air. However, when analyzed by the X-ray microanalyser, the slight deposit of a CaO phase or a La₂O three phase circuit was accepted in the grain boundary.

[0018]

[Effect of the Invention] According to the approach of this invention, it excels in chemical stability, and compared with a dry process, thickness can control a presentation to a precision and can manufacture the thin small interconnector of resistance. Moreover, in this approach, a dopant can be chosen freely. And there are few fixed costs of a facility compared with a dry process, and a manufacturing cost is low.

[0019] Therefore, by the approach of this invention, it is highly efficient and interconnector with high comparatively cheap dependability can be manufactured.

[0020] Moreover, if the ratio of A site and B site sinters the lanthanum clo mate of a presentation of 0.95-1 by reducing atmosphere, an impurity will not deposit in a grain boundary but it will become a chemical more stable presentation.

[0021] Moreover, if the Green body of a lanthanum clo mate thin film is sintered at 1,400-1,600 degrees C according to the reducing atmosphere which controlled the vapor pressure of CrO₃, 95% or more of lanthanum clo mate precise thin film will be obtained for whenever [sintering].

[0022] Moreover, if the slurry of an electrode material is applied to the adhesion side of a lanthanum clo mate thin film and it pastes up with the sintered compact of an electrode material through this slurry, the adhesion of a lanthanum clo mate thin film and the sintered compact of an electrode material will increase.

[Translation done.]